

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-147238

(43)Date of publication of application : 06.06.1990

(51)Int.CI.

B32B 15/08

B65D 1/09

(21)Application number : 01-176063

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 09.07.1989

(72)Inventor : SHICHIJO SHOJI  
YANO MAKOTO  
UNO MASANARI

(30)Priority

Priority number : 36321273 Priority date : 26.08.1988 Priority country : JP

## (54) MOLDING MATERIAL AND MOLDED VESSEL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a molding material with an excellent draw molding property and shearing work property, and having a good antiretorting property by laminating a resin layer comprising a composition consisting mainly of specific polyester resin and a curing agent, and a metallic plate.

CONSTITUTION: A molding material is made by laminating polyester resin comprising aromatic dicarboxylic acid in at least 80mol% of an acid component, and 1,9-nonenediol and / or 2-methyl-octanediol in 10 - 80mol% of polyol component and a resin layer comprising a composite consisting mainly of polyester resin and curing agent and a metallic plate. In the case where the rate of 1,9- nonanediol and / or 2-methyl-1,8-octanediol is less than 10mol% of polyol component, a film formed by polyester resin becomes hard, and when where the mixed rate of a curing agent is less, a film with excellent mold processing property can not be obtained. And, in the case where it exceeds 80mol% of polyol component, a film having a sufficient hardness can not be obtained even if the blending rate of a curing agent is increased in its quantity.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-147238

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
B 32 B 15/08  
B 65 D 1/09

識別記号 104  
府内整理番号 7310-4F

⑭ 公開 平成2年(1990)6月6日

6671-3E B 65 D 1/00  
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁) B

⑮ 発明の名称 成形用材料および成形容器

⑯ 特願 平1-176063

⑰ 出願 平1(1989)7月9日

⑱ 優先権主張 ⑨昭63(1988)8月26日 ⑩日本(JP) ⑪特願 昭63-212739

⑲ 発明者 七條 昭二 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社クラレ内

⑲ 発明者 矢野 誠 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

⑲ 発明者 宇寄 将成 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

⑲ 出願人 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地

⑲ 代理人 弁理士 本多 堅

明細書

1. 発明の名称

成形用材料および成形容器

2. 特許請求の範囲

1. 既成分の少なくとも80モル%が芳香族ジカルボン酸からなり、かつポリオール成分の1.0~8.0モル%が1,9-ノナンジオールおよび/または2-メチル-1,8-オクタンジオールからなるポリエスチル樹脂と硬化剤とを主成分とする組成物よりなる樹脂層と金属板を積層してなることを特徴とする成形用材料。

2. 請求項1記載の成形材料を成形してなる容器。

3. 発明の詳細を説明

(産業上の利用分野)

本発明は成形材料およびそれを成形してなる容器に関する。

本発明により提供される成形用材料は較り成形性および剪断加工性に優れ、しかもレトルト処理に対して優れた耐久性を有する。本発明の成形用

材料を成形してなる容器は各種の食品缶、飲料缶などに利用される。

(従来の技術および発明が解決しようとする課題)

飲料缶、食品缶詰などに使用される金属缶として最も一般的なものはフリキハンダ缶である。フリキハンダ缶にはスズの潤滑という問題があり、スズを使用しないチーンフリースチール缶、アルミニウム缶などが開発されてきている。最近ではコストや美観の面より、フリキまたはアルミニウムを用いた較りしづき缶、再校り缶、打抜き缶などの平板を較り加工、しづき加工によって成形されるシーピース缶が増加の傾向にある。

これらのシーピース缶のうち、較りしづき缶は成形後に塗装、印刷されて製品となるが、再校り缶および打抜き缶は塗装、印刷された平板が較り成形されて製品となる。従つて、再校り缶および打抜き缶に用いられる材料は充分な較り成形性を有し、かつレトルト工程などにおいて塗膜の破損、変色などが生じないことが重要となる。従来、このような較り缶用の塗料としてはエポキシ・エス

特開平2-147238 (2)

テル塗料、アルキド塗料、アクリル塗料などが用いられてきたが、これらの塗料は金属板、特にアルミニウム板との密着性が悪いため、サイズコートが必要であるという欠点を有している。

サイズコート不要の塗料として高分子量樹脂状ポリエステル樹脂塗料が注目されているが、この塗料は加工性が不十分であり、特に耐レトルト性に劣る。すなわち、この塗料を使用した場合には、打抜き後の深めり加工の際にきずや下地の露出がなくとも、その後のレトルト加工により亀裂が生じ、光沢が失くされ、白化する等の欠点が生起する。

本発明の1つの目的は、硬り成形性および剪断加工性に優れ、かつ良好な耐レトルト性を有する成形用材料を提供することにある。

本発明の他の1つの目的は、耐レトルト性に優れた成形容器を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明によれば、上記の目的は、酸成分の少なくとも80モル%が芳香族ジカルボン酸からなり、

先で必要である。1.9-ノナンジオールおよび/または2-メチル-1.8-オクタンジオールはポリオール成分の30~50モル%の範囲の量であることが好ましい。1.9-ノナンジオールおよび/または2-メチル-1.8-オクタンジオールの量がポリオール成分の10モル%未満の場合には、該ポリエステル樹脂が形成する薄膜は硬くなり、硬化剤の配合量が少ない場合でも成形加工性の良好な薄膜は得られない。また、1.9-ノナンジオールおよび/または2-メチル-1.8-オクタンジオールの量がポリオール成分の80モル%を越える場合には、硬化剤の配合量を多くしても充分な硬度を有する薄膜は得られない。1.9-ノナンジオールと2-メチル-1.8-オクタンジオールとの割合はモル比で100:0~0:100の範囲内で任意であるが、ポリエステル樹脂の結晶性が金属複用塗料に与える影響を考慮すれば、該割合は95:5~5:95の範囲内であることが好ましい。

また1.9-ノナンジオールおよび2-メチル-

かつポリオール成分の10~80モル%が1.9-ノナンジオールおよび/または2-メチル-1.8-オクタンジオールからなるポリエスチル樹脂と硬化剤とを主成分とする組成物よりなる樹脂層と金属板を接觸してなることを特徴とする成形用材料を提供することによって達成され、また該成形用材料を成形してなる容器を提供することによって達成される。

上記の成形用材料が有する樹脂層は、該成分の少なくとも80モル%が芳香族ジカルボン酸からなり、かつポリオール成分の10~80モル%が1.9-ノナンジオールおよび/または2-メチル-1.8-オクタンジオールからなるポリエスチル樹脂と硬化剤とを主成分とする組成物よりなり、該組成物が硬化してなる薄膜を形成している。該樹脂層を形成するポリエスチル樹脂のポリオール成分の10~80モル%が1.9-ノナンジオールおよび/または2-メチル-1.8-オクタンジオールからなることが、本発明の成形用材料に優れた硬り成形性、剪断加工性および耐レトルト性を付与するう

1.8-オクタンジオール以外のポリオール成分を構成するポリオールの好適例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ホオベンチルグリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ベンタンジオール、シクロヘキサンジメチノールなどのジオール；またはトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトールなどの3価以上のポリオールが挙げられる。

ポリエスチル樹脂の酸成分の少なくとも80モル%を構成する芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルカルボン酸などが挙げられる。これらの芳香族ジカルボン酸は1種または2種以上の組合せで使用される。酸成分として芳香族ジカルボン酸の含有量が多いポリエスチル樹脂ほど耐候性、耐水性、耐溶剤性の良好な薄膜を形成する点で好ましいが、ポリエスチル樹脂は酸成分として20モル%未満

特開平2-147238 (3)

の量でコハク酸、アツビン酸、セバシン酸などの脂肪族カルボン酸；トリメリント酸などの3価の芳香族カルボン酸を含有していてもよい。芳香族カルボン酸のなかでも、テレフタル酸またはイソフタル酸を使用することが塗膜に良好な耐候性などを付与するポリエステル樹脂を与えることから好ましく、特にテレフタル酸とイソフタル酸との混合物を使用することが溶剤に対する溶解性が良好なポリエステル樹脂を与えることから好ましい。芳香族カルボン酸としてテレフタル酸とイソフタル酸との混合物を使用する場合、前者対後者の割合はモル比で30:70～70:30の範囲が適当である。

ポリエステル樹脂は構成成分として3価以上の芳香族カルボン酸および／またはポリオールを少量含有していることが適度の硬度を有する塗膜を与えることから好ましい。3価以上の芳香族カルボン酸および／またはポリオールの量はポリエステル樹脂の構成成分の0.5～1.0モル%の範囲内にあることが適当である。その量が1.0モル%を

超える場合には、ポリエステル樹脂が形成する塗膜が脆くなり好ましくない。

アルカノール～イのアルカノール代りにアルキルエーテル化されたホルムアルデヒドまたはバラホルムアルデヒドなどと尿素、N,N'-エチレン尿素、ジアミンジアミド、アミノトリアジンなどとの縮合生成物であり、具体的にはメトキシ化メチロール尿素、メトキシ化メチロールN,N'-エチレン尿素、メトキシ化メチロールジンアンジアミド、メトキシ化メチロールメラミン、メトキシ化メチロールベンゾグアナミン、ブトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールベンゾグアナミンなどである。硬化剤としては加工性能の点からメトキシ化メチロールメラミンを使用するのが好ましい。

ポリエステル樹脂と硬化剤との配合割合は重量比で(85～60)対(15～40)の範囲であることが好ましい。ポリエステル樹脂の配合割合が85重量%を超える場合には形成される塗膜の硬度が不十分となり、また60重量%未満の場合には塗膜の成形加工性が不十分となる。

本発明における上記の組成物は任意の硬化触媒

超える場合には、ポリエステル樹脂が形成する塗膜が脆くなり好ましくない。

上記のポリエステル樹脂は従来ポリエチレンテレフタレートまたはポリブチレンテレフタレートの製造方法として公知の方法、例えばエステル交換反応または直接エステル化反応とそれに阮く脂肪重縮合反応によつて製造することができる。ポリエステル樹脂の分子量は還元粘度で0.3～1.2dl/gの範囲にあることが好ましい。分子量が低すぎる場合には、ポリエステル樹脂が形成する塗膜は脆弱となり成形加工性が低下する。また、分子量が高すぎる場合には、ポリエステル樹脂の溶剤に対する溶解性が低下し、またその薄液の粘度が大きくなり塗工性が低下する。

また硬化剤としては、多官能のアミノ樹脂、イソシアネート、エポキシ化合物などが挙げられるが、アルキルエーテル化アミノホルムアルデヒド樹脂が好ましい。アルキルエーテル化アミノホルムアルデヒド樹脂はメタノール、エタノール、1-ブロボノール、イソブロボノール、カーボタノ

を含むことができる。硬化剤としてアルキルエーテル化アミノホルムアルデヒド樹脂を選択する場合、硬化触媒としてはドートルニンスルホン酸、ドートルニンスルホン酸のアミン塩、ビリシンでマスクされたドートルニンスルホン酸、リン酸モノアルキルエステルなどが使用される。硬化触媒の使用量としてはアルキルエーテル化アミノホルムアルデヒド樹脂に対して0～5重量%の範囲が好ましい。

また上記の組成物は一般には有機溶媒に溶解した状態で使用され樹脂層を形成する。有機溶媒としては、例えはトルエン、キノレン、芳香族系石炭氷合溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、イソホロン、エチレングリコールモノアセテート、フタノール、オクタノール、ジアセトンアルコール、酢酸カルピトール、酢酸メトキシブチルなどが挙げられ、これらの中より溶解性、蒸発性、塗装適性などに

## 特開平2-147238 (4)

応じて任意に選択される。

上記の組成物はさらに硬化チタン、炭酸カルシウムなどの体质顔料、カーボンブラックなどの着色顔料、分散剤、消泡剤、色分れ防止剤、粘度調節剤、レベリング剤などの一般に使用される樹脂顔料を含むことができる。

本発明の成形用材料における底層層は、成形用材料にさらにより優れた耐候性などの性能が要求される場合にはエポキシ樹脂、例えば市販のエピコート1001、1004または1009(シエル化学社製)、アラルタイト6097(テバ・ガイギー社製)などのプライマーコート層からなる層を含むことができ、また成形用材料により優れた耐汚染性などの性能が要求される場合にはアクリル樹脂、例えばラストラゾールA602-59R(大日本インキ化学工業株式会社製)などのトップコート層からなる層を含むことができる。

本発明における金属板としてはアルミニウム、ブリキ、ティンフリースチール(以下、これをTFSと略称する)、ニッケル・スズ・スチール(以

とする組成物からなる塗膜を形成させる前に、必要に応じてプライマーコート層からなる塗膜を形成させることができあり、また該ポリエステル樹脂と硬化剤とを主成分とする組成物からなる塗膜を形成させたのち、必要に応じて該塗膜に印刷後、トップコート層からなる塗膜を形成させることも可能である。上記のポリエステル樹脂と硬化剤とを主成分とする組成物はトップコート層としても使用できる。

このようにして得られた本発明の成形用材料は、成形性および剪断加工性に優れ、かつ良好な耐レトルト性を有する。本発明の成形用材料は、必要によりオイル散布を施したのち、常温により成形または剪断加工されてクリーピース缶またはスリーピース缶に成形される。成形の際は缶の径の約0.5倍ないし数倍が適当である。

本発明の成形用材料を成形してなる容器は、熱水処理、レトルト処理などにより、亀裂およびブリスターが発生せず、白化が起ららず、また光沢の低下がない。

下、これをNTSと略称する)など一般に缶用に用いられるものすべてが使用できる。金属板の厚さは特に限定されないが、0.1~0.5mmの範囲にあることが好ましい。

本発明の成形用材料は金属板上に上記のポリエステル樹脂と硬化剤とを主成分とする組成物を積層し、硬化させることにより製造される。積層方法としてはコーティング方式が好都合である。コーティングはロールコーティング、ローラーコーティング、スプレー塗装などにより行われる。金属板上に積層される樹脂層(塗膜)の厚さは3~50μの範囲にあることが好ましく、5~20μの範囲にあることがより好ましい。硬化は通常、焼付けに上つて行われる。焼付けは組成物に含まれる硬化剤、添加剤の種類にもよるが、通常120~350℃の範囲の温度で行われる。枚葉コートの場合は150~200℃の範囲の温度で焼付けを行うのが好ましく、またコイルコートの場合は240~320℃の範囲の温度で焼付けを行うのが好ましい。金属板上に上記のポリエステル樹脂と硬化剤とを主成分

本発明の成形容器は耐レトルト性が要求される食品缶、飲料缶などに利用されるだけではなく、美術缶、石油缶などの金属缶、またはワインボトルなどのキャップ等にも利用される。

## (実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によつて何ら制限されるものではない。なお、実施例および参考例において、部は重量部を示し、%は重量%を示す。

## 参考例

ジメチルテレフタレート324部、ジメチルソフタレート324部、エチレングリコール207部、1,9-ノナンジオール200部、オオベンチルグリコール104部およびチタニウムイノブロガオキサイド0.2部を反応容器に仕込み、200℃で2時間エステル交換反応を行つた。次いで、反応混合物にトリメチロールプロパン9部を加え、250℃に昇温し、同温度で30分間反応させたのち、20MPaに試圧にして30分間、さらに0.3MPaに減圧にして60分間真空合反応を行つた。

特開平2-147238 (5)

得られたポリエステル(A)はNMRでの組成分析の結果、モル比でテレフタル酸とイソフタル酸との割合が50:50であり、かつエチレングリコールとオベンゼンチルグリコールと1,9-ノナンジオールとトリメチロールプロパンとの割合が3.8:2.6:3.4:2であつた。また、このポリエステルは淡黄色透明であり、還元粘度は0.63dl/gであつた。

同様にして第1表に示される組成のポリエステル(B)~(F)を合成し、それらの還元粘度を第1表にまとめて示す。表中、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ (dl/g)はポリエステル0.10gをエノールとテトラクロルエタンの60対40(重量比)の場合溶媒20mlに溶解して30°Cで測定した値である。なお、第1表においてポリエステルを構成する酸成分およびポリオール成分は次の略号を用いて示した。

TA: テレフタル酸

IPA: イソフタル酸

SBA: セバシン酸

TMA: トリメリント酸

EG: エチレングリコール

NPG: オベンゼンチルグリコール

HD: 1,6-ヘキサンジオール

CHDM: シクロヘキサンジメタノール

ND: 1,9-ノナンジオール

MOD: 2-メチル-1,8-オクタンジオール

TMP: トリメチロールプロパン

以下余白

表 1

ポリエ ステル	ポリエ ステル 組成 (モル比)						ポリエ ステル 組成 (モル比)						還元 粘度 (dl/g)
	TA	IPA	SBA	TMA	EG	NPG	HD	CHDM	ND	MOD	TMP		
A	50	50			38	26			34		2	0.63	
B	50	50			28	30			20	20	2	0.60	
C	50	50			30	30			38	2	0.70		
D	60	30	10		18	30			20	30	2	0.68	
E	50	25	25				15	15	40	15	13	2	0.74
F	50	50							20	23	55		2
													0.65

## 実施例 1

ポリエステル(A)3.0部をノルベッソ1.50(芳香族系石油混合溶剤)とシクロヘキサンの等容量混合溶媒6.0部に溶解し、この溶液に酸化チタン2.0部、メトキシ化メチロールメラミン(商品名:スミマーM-40S、不揮発分80%、住友化  
学工業製)1.5部およびP-トルエンスルホン酸0.1部を加え、ボールミル中で一昼夜混練し、塗料用組成物を得た。

この組成物をバーニーターで0.3mm厚のTFS板上に塗布したのち、190°Cで10分間焼付けを行つた。焼付け後の塗膜厚は2.0μであつた。この板にオイルを塗布したのち、打抜き深挖り加工を施し、塗装面を外図とした直径5cm、高さ2.5cmの円筒状の缶を成形した。この缶は成形による塗膜のはがれ、亀裂、変色は認められず、また130°C、30分間のレトロト処理後も外観に変化は認められなかつた。またJIS K5400にて測定した塗膜の硬度は2Hであつた。

## 比較例 1

特開平2-147238 (6)

実施例1においてポリエスチル(B)の代りにポリエスチル(B)を用いる以外は同様にして塗料用組成物を調製し、この組成物を用いて同様にして深板り缶を成形した。この缶は成形による塗膜のはがれ、亜裂は認められなかつたが、130℃、30分間のレトルト処理によつて塗膜の光沢の低下およびブリスターの発生が認められた。

#### 実施例2

ポリエスチル(B)40部をソルベツソ150(同上)とシクロヘキサノンの等容量混合溶媒60部に溶解し、この溶液に酸化チタン40部、メトキシ化メチロールメラミン(同上)15部およびポートルエンスルホン酸0.1部を加え、ポールミル中で一昼夜混練し、塗料用組成物を得た。

この組成物をバーコーターで0.3mm厚のアルミニウム板上に塗布したのち、230℃で1分間焼付けを行つた。焼付け後の塗膜厚は1.5μであつた。この板にオイルを塗布したのち、打抜き深板り加工を施し、塗装面を外面とした直径5mm、高さ7mmの円錐状の缶を成形した。この缶は成形に

の塗り板を塗布面を上にして押切りカッターで剪断切断したが、切り口に塗膜の剥離はなく、塗膜に微小片の付着も認められなかつた。また、この塗り板を130℃で30分間レトルト処理したが、塗膜外観に変化は認められなかつた。

#### 比較例3

アクリル樹脂(アクリルイックA-405、大日本インキ化学工業株式会社製、不揮発分50%)70部とブチル化メラミン樹脂(スーパーベンカミンJ-117-60、大日本インキ化学工業株式会社製、不揮発分60%)17部およびエポキシ樹脂(エピクリン1050、大日本インキ化学工業株式会社製、不揮発分100%)5部を混合均一化したのち、脱泡するととにより、塗料用組成物を得た。

この組成物をバーコーターで0.3mm厚のNTS板に塗布したのち、140℃で20分間焼付けを行つた。この塗り板を実施例3と同様にして剪断切断したところ、切り口の塗膜が剥離し、微小片が静電気で塗工面に付着していた。また、この塗

る塗膜のはがれ、亜裂は認められず、また130℃、30分間のレトルト処理後も外観に変化は認められなかつた。

#### 比較例2

実施例2においてポリエスチル(B)の代りにポリエスチル(B)を用いる以外は同様にして塗料用組成物を調製し、この組成物を用いて同様にして深板り缶を成形した。この缶は成形による塗膜のはがれ、亜裂は認められなかつたが、130℃、30分間のレトルト処理によつて塗膜の光沢の低下およびブリスターの発生が認められた。

#### 実施例3

ポリエスチル(B)40部をソルベツソ150(同上)とシクロヘキサノンの等容量混合溶媒60部に溶解し、この溶液にメトキシ化メチロールメラミン(同上)15部を混合し、脱泡することにより、塗料用組成物を得た。

この組成物をバーコーターで0.3mm厚のNTS板に塗布したのち、140℃で20分間焼付けを行つた。焼付け後の塗膜厚は1.0μであつた。こ

り板を実施例3と同様にしてレトルト処理したが、塗膜には変化は認められなかつた。

#### 実施例4

実施例2においてポリエスチル(B)の代りにポリエスチル(B)を用いる以外は同様にして塗料用組成物を得た。この組成物を0.3mm厚のブリキ板上に塗布したのち、290℃で20秒間焼付けを行つた。この塗り板を実施例3と同様にして剪断切断したが、エナメルヘアの発生は全く認められなかつた。また、この塗り板を130℃で30分間レトルト処理したが、塗膜外観に変化は認められなかつた。

#### 比較例4

実施例1においてポリエスチル(B)の代りにポリエスチル(B)を用いる以外は同様にして塗料用組成物を調製した。この組成物を用いて実施例4と同様にして得た塗り板を剪断切断加工したが、エナメルヘアの発生は認められなかつた。また、この塗り板を130℃で30分間レトルト処理したところ、塗膜の光沢が著しく低下し、ブリスター

特開平2-147238 (7)

の発生も著しかつた。

(発明の効果)

以上説明した如く、本発明の成形用材料は較り成形性および剪断加工性に極めて優れており、しかも非常に良好な耐レトロト性を有する。本発明の成形用材料を使用すれば、切削加工時に有害なエナメルヘアを発生することなく、金属缶の生産合理化を行うことができ、また較り缶のような高圧の加工性を要求する成形容器を容易に調製することができる。本発明の成形容器は優れた耐レトロト性を有することより、食品缶、飲料缶をはじめとする各種の金属缶に利用できる。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代理人 井畠上 本多 勲